Ueber das Vorhandensein von Acetylgruppen in den Skelettsubstanzen inkrustierter Zellwände.

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde der
philosophischen Fakultät II.Sektion
der Ludwigs-Maximilians-Universität
München.

vorgelegt am 26.3.1930.

von

Helmut T h a l e r
aus Dieuze i.Lothringen.

Referent: Geh.Rat Prof.Dr.H.Wieland.

Tag der mündlichen Prüfung: 29.April 1930.

M ü n c h e n 1930.
Vervielfältigungsbüro Stichanner.
Tal 30/I.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern !

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547414_0057

Die vorliegende Arbeit wurde im Chemischen Laboratorium des Staates der Bayerischen Akademie der Wissenschaften zu München ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof.Dr.E.Schmidt, von dem die Anregung zur vorliegenden Arbeit ausging, für die jederzeit gewährte Unterstützung bei der Ausführung der Arbeit meinen ergebensten Dank auszusprechen. Auch Herrn Dr.K.Meinel möchte ich an dieser Stelle für freundliche Hilfe danken.

Herrn Geheimrat Prof.Dr.H.Wieland erlaube ich mir für das meiner Arbeit entgegengebrachte Interesse meinen ergebensten Dank zum Ausdruck zu bringen.

Inhaltsverzeichnis.

Einleitung	Seite	1.
Der Aufbau der pflanzlichen Zellwand	"	6.
Aufschluss der Zellwand.	"	13.
Darstellung der Skelettsubstanzen	"	21.
Präparative Darstellung von Baryumacetat aus Skelettsubstanzen.	"	24.
Der Acetylgehalt der verschiedenen Skelettsubstanzen	"	30.
Der Acetylgehalt der Skelettsubstanz von jungem Buchenholz	"	32.
Chemische Bindungsweise der Acetylgruppen in den Skelettsubstanzen	"	34.
Zusammenfassung	"	40.
Experimenteller Teil	"	42.

Einleitung.

Es ist seit langem bekannt, dass sich unter den Produkten der Holzhydrolyse stets Essigsäure befindet. Jhre Menge ist starkem Schwanken unterworfen, je nachdem zur Hydrolyse Säure oder Alkali verwendet wird, und hängt auch in gewissem Grade von der Temperatur ab, bei der die Reagentien einwirken. Da die Essigsäure schon unter sehr milden Bedingungen aus dem Verband der Zellwandbestandteile frei gemacht wird, so ist die Annahme berechtigt, dass sie in der Membran als leicht abspaltbare Acetylgruppen gebunden ist.

Es zeigt sich, dass man durch Hydrolyse von Zellulose (Baumwolle oder Filtrierpapier) nur sehr wenig Essigsäure erhält im Verhältnis zu den Mengen, die aus Pflanzenteilen zu erlangen sind,in denen die Zellulose zusammen mit Begleitstoffen wie Hemizellulosen oder Lignin vorkommt, und unter der Voraussetzung, dass die Hydrolyse schonend vor sich geht. Insbesondere darf diese nicht mit starken Alkalien durchgeführt werden. Cross und Bevan machten im Jahre 1891 Versuche über die Darstellung von Essigsäure aus Kohlenhydraten (B.26 R.594). Sie arbeiteten mit konzentrierten Alkalien bei verschiedenen Temperaturen und erhielten z.B. aus Baumwolle beim Erhitzen mit konz. Kalilauge auf 150 Grad 18% Essigsäure. Diese ist zweifellos durch Zersetzung entstanden und stammt nicht von abgespaltenen Acetylgruppen her.

Die bei der Säurehydrolyse entstehenden Mengen Essigsäure sind viel geringer, und werden grösstenteils

von Acetylgruppen geliefert, die in der Zellwand gebunden sind. Ueber die Haftstelle dieser Acetylgruppen war man nicht lange im Zweifel. Nachdem man sich überzeugt hatte, dass in der nativen, ohne Begleitstoffe wie Hemizellulosen oder Lignin vorkommenden Zellulose, keine Essigsäure in Form von Acetylgruppen vorhanden ist, sondern dass man diese als ein Charakteristikum verholzter oder besser gesagt inkrustierter Pflanzenteile anzusehen hat, so zögerte man nicht, sie dem typischsten Teil der Inkrusten, dem Lignin zuzuschreiben.

Als Cross und Bevan versuchten (B.26,2520) Jutefasern durch Chlorierung zu reinigen fanden sie, dass die dabei entstehenden chlorhaltigen Umsetzungsprodukte bei der Hydrolyse mit Salzsäure Furfurol und Essigsäure lieferten. Auf Grund dieser und anderer Arbeiten schlossen Cross und Bevan, dass die durch einfaches hydrolytisches Zersetzen von verholzten Pflanzenteilen erhaltene Essigsäure in den nicht zelluloseartigen Bestandteilen derselben ihren Ursprung hat; dies ist auch nach dem heutigen Stand des Wissens als formal richtig anzusehen, nur war man damals in der Kenntnis der Hemizellulosen nicht weit genug fortgeschritten.

Auch weiterhin fehlte es nicht an Versuchen, die Theorie des acetylierten Lignins direkt zu beweisen. Mit der Anwendung der Willstätterschen Methode war man in der Lage, die Zellwand in zwei, in ihrem quantitativen Verhältnis zueinander gut bekannte Gruppen zu teilen. Einen derartigen Beweis versuchten unter anderen H.Pringsheim und Magnus (Theorie der Strohaufschliessung) zu erbringen. Sie bestimmten die Essigsäuremenge, die sich bei 6stündiger Erhitzung von Stroh mit 20%iger

Natronlauge im Autoklaven bei 6 Atmosphären Druck bildet und fanden 4,9%. Sie berechneten das Verhältnis des im Stroh enthaltenen Lignins (25%) zu dieser Essigsäuremenge zu 0,196. Sie nahmen dann im Kiefernholz den Ligningehalt zu 30% an und weiterhin, dass das Lignin der Kiefer in der gleichen Art acetyliert sei wie das des Strohes. So berechneten sie aus dem angegebenen Verhältnis den theoretischen Essigsäuregehalt des Kiefernholzes zu 5,8%; beim Versuch wurden 5,7% gefunden. Hierzu ist zu sagen, dass das Verfahren zur Bestimmung der Essigsäure, wie es von H.Pringsheim und Magnus angewendet wird, durchaus nicht einwandfrei ist. Nach Cross und Bevan greifen Alkalien, wie das auch oben berichtet wurde, die Kohlenhydrate unter Essigsäurebildung stark an. Wenn auch in den Versuchen von H.Pringsheim und Magnus die Zellulose nicht in dieser Art angegriffen wird, so tritt doch mit grosser Wahrscheinlichkeit eine Zersetzung der übrigen Polysaccharide ein wobei Essigsäure auftritt.

Durch eine Arbeit von C.G.Schwalbe und E. Becker (Angew.33,14) trat die Frage nach der Haftstelle der Acetylgruppen in ein neues Stadium. Inzwischen war auch die Methode der Essigsäurebestimmung von Schorger verbessert worden. Nachdem C.G.Schwalbe und E.Becker zuerst Hanf- und Flachsschäben und dann eine Anzahl deutscher Holzarten untersucht hatten, befassten sie sich mit der Analyse von Erlenholz. Der Ligningehalt der Pflanzen nimmt mit dem Alter bekanntlich zu. C.G.Schwalbe und E.Becker wollten feststellen, ob derartige Verschiedenheiten zwischen altem und jungem Holz auch bei anderen Bestandteilen desselben zu beobachten sind, Bei der

Essigsäure waren die Befunde überraschend. Jhre Menge war dem Alter des Stammes nicht direkt, sondern umgekehrt proportional. Die Autoren bemerken dies auch ausdrücklich:

"Besonders bemerkenswert ist im Hinblick auf diese Ligningehalte die Essigsäureabspaltung durch verdünnte Säuren nach Schorger. Diese ergibt eigentlich wider Erwarten, dass das junge Holz, aus dem durch die Hydrolyse mit hochkonzentrierter Salzsäure weniger Lignin abgeschieden wird, mehr Essigsäure liefert als das ältere Holz, das mehr "Lignin" nach der Säurebehandlung zurückliess. Ein kleiner Unterschied ist sogar zwischen Kern - und Splintholz in derselben Richtung zu bemerken, indem der Kern mit höherem Ligningehalt etwas weniger Acetyl ergibt als die Splintschicht mit weniger Lignin."

Die von C.G.Schwalbe und E.Becker gefundenen Werte für Essigsäure und Lignin seien hier angeführt:

Alter:	9jährig	14jährig		70jährig	
Stammteil:		Mittlere Schichten	Äussere	Kern Holz	Splint
Essigsäure:	4,20%	3,59%	3,63%	2,89%	3,24%
Lignin:	22,97%	23,93%	22,60%	25,75%	24,27%

Auch Nadelholz, das nach dem heutigen Stand unseres Wissens viel Lignin enthält, spaltet weniger Essigsäure ab, als Laubholz, dessen Ligningehalt bedeutend niedriger ist. Diese Resultate sind auffallend, denn sie stehen in Widerspruch zu der Theorie des acetyltragenden Lignins, und geben zu der Vermutung Anlass, dass auch an den Kohlenhydratenanteil der pflanzlichen Zellwand

Essigsäure gebunden ist. Es ist auch von F.Ehrlich (Bio. 168,169) in den Pektinen der Zuckerrübe und des Flachses Essigsäure nachgewiesen worden. Die hier gefundenen Mengen sind aber nicht gross genug um erklären zu können, dass dies alle in der Zellwand überhaupt vorhandene Essigsäure ist.

Demnach war anzunehmen, dass der grösste Teil der Essigsäure an die Kohlenhydrate der Membran gebunden ist, eine Möglichkeit, die schon früher von K.Kürschner [1] und Dore [2] zugegeben worden ist, allerdings mit grossem Vorbehalt, denn eine Lösung des Problems schien damals nicht möglich, weil die Methoden zur Trennung der einzelnen Holzbestandteile zu unvollkommen waren, als dass die empfindlichen Acetylgruppen erhalten geblieben wären. Jedoch war der Versuch einer Essigsäurebestimmung in der nach dem Chlordioxyd Verfahren von E.Schmidt erhaltenen Skelettsubstanz von Buchenholz erfolgreich. Bevor aber über die weiteren Ergebnisse dieser Untersuchung berichtet wird, ist es notwendig, einiges über die Zusammensetzung des Holzes und der Skelettsubstanz und über die Beziehungen einzelner Bestandteile derselben zu erörtern.

1) K.Kürschner:Chemie der Ligninkörper.Stuttgart 1925.

2) Dore: J.Jnd.Eng.Chem.12.1920.475.986.

Der Aufbau der pflanzlichen Zellwand.

Die Grundsubstanz der pflanzlichen Zellwand wird dargestellt von Kohlenhydraten in Verbindung mit Stoffen unbekannter Konstitution, den Ligninen. Die Kohlenhydrate sind nicht einheitlich, sondern gehen von 2 einfachen Zuckern aus. Zum Teil sind sie Abkömmlinge der d-Glukose, zum anderen Teil sind unter ihnen auch solche vertreten, die sich wie die l-Arabinose von der d-Galaktose herleiten. Sie werden beim Aufschluss zusammen mit den Ligninen entfernt. Die besonders leichte Löslichkeit dieser Kohlenhydrate führt man auf ihre Konstitution, ihre chemische Bindungsweise und kolloidchemische Verfestigung innerhalb der Zellwand zurück. Diese Polysaccharide fasst man unter dem Sammelnamen "Galaktoseanteil der Zellwand" im weiteren Sinne zusammen. Sie unterscheiden sich von jenen Kohlenhydraten der Zellmembran, die ausschliesslich aus d-Glükose und ihren Umwandlungsprodukten wie d-Mannose und l-Xylose aufgebaut sind. Man betrachtet diesen an Menge weitaus grössten Anteil der Zellwand als "Glukoseanteil der Zellwand" im weiteren Sinne und bezeichnet ihn als Skelettsubstanz.

Die Untersuchung von Skelettsubstanzen aus den verholzten Zellwänden von Phanerogamen und Kryptogamen ergab, dass sich am Aufbau der Skelettsubstanzen stets Carboxyl-tragende Polysaccharide beteiligen. Dieser Befund wird am besten durch die Estertheorie gedeutet, nach der die Zellulose in den Skelettsubstanzen esterartig gebunden sein soll.

Für die Untersuchungen wurde vor allem die

Skelettsubstanz der Rotbuche gewählt, weil diese in analytisch sehr übersichtlicher Weise aufgebaut ist. Es wurde nachgewiesen, dass diese Skelettsubstanz durch Behandeln mit 0,04 - 0,2%iger Natronlauge die polymere Säure zusammen mit einem leichtlöslichen Xylan quantitativ verliert. Während dieses Vorganges werden aus der Skelettsubstanz esterartig gebundene Acetylgruppen abgespalten.

Der Rückstand, der nach der Behandlung von Buchenskelettsubstanz mit 0,04 - 0,2%igen Alkali verbleibt, ist völlig säurefrei und besteht aus Zellulose und Xylan. Dieses letztere Xylan muss von dem in 0,02 - 0,4%igen Alkali gemeinsam mit der polymeren Säure löslichen Xylan unterschieden werden. Es finden sich nämlich in der Skelettsubstanz zwei Xylane, ein leicht- und ein schwerlösliches, die im folgenden abgekürzt als ll. und sl.Xylan bezeichnet werden.

Aus dem säurefreien Zellulose-sl.Xylan-Komplex, der aus der Skelettsubstanz durch Einwirkung von 0,02 - 0,4%iger Natronlauge entsteht,und keiner Verbindung, sondern einem Gemenge entspricht, wird durch 5%ige Natronlauge das sl.Xylan bei gewöhnlicher Temperatur quantitativ gelöst, und es hinterbleibt Xylanfreie Zellulose. Vermeidet man, dass Spaltstücke der Zellulose, wie sie bei der Einwirkung von Lauge entstehen, gleichzeitig mit dem Xylan in Lösung gehen, so findet man die sehr genaue stöchiometrische Beziehung von 1 $C_5H_8O_4$, zu 3 $C_6H_{10}O_5$ das heisst, es treffen auf ein Xyloseanhydrid in s. 1 Xylan drei Glukoseanhydrid in der Zellulose.

Diese an der Skelettsubstanz der Rotbuche aufgefundene Gesetzmässigkeit ist unabhängig:

1.) von der Art der Nachbehandlung während des Holzaufschlusses mit Chlordioxyd, wenn ein Ueberschuss von H- und OH-Jonen vermieden wird, der die Ursache besonderer Nebenreaktionen sein kann,

2.) von Alter, Standort, Zeit der Fällung des Baumes, ferner davon, ob Kern- oder Splintholz untersucht wird.

Das ganzzahlige Verhältnis von Zellulose zu sl.Xylan ist sowohl an altem wie an jungem Buchenholz nachgewiesen worden.

Somit ist zum erstenmal für die Vergesellschaftung von 2 Kolloiden eine strenge Gesetzmässigkeit nachgewiesen worden, die bisher für den Aufbau zellulosehaltiger Naturprodukte unbekannt war. Nach diesem experimentellen Befund muss man eine Vorstellung vom Aufbau des Holzes entwickeln, die zunächst der Inkorporationstheorie scheinbar widerspricht, weil diese das Holz als ein Gebilde wechselnder Zusammensetzung betrachtet und ganzzahlige Beziehungen zwischen seinen kolloiden Einzelgebilden leugnet.

Nach der Inkorporationstheorie nimmt man nämlich an, dass die einzelnen Bestandteile der verholzten Zellwand, Zellulose, Pentosane, Hexosane und Lignin physikalisch gemengt, einander durchdringend und durchwachsend, vorkommen. Nach dieser Theorie sind die einzelnen Bestandteile des Holzes nicht chemisch mit einander verbunden, ihr gegenseitiges Mengenverhältnis wechselt mit dem Alter des Holzes und daher sind auch keine ganzzahligen Verhältnisse der einzelnen Bestandteile zueinander zu erwarten.

Diese Inkorporationstheorie war auch mit den

Ergebnissen aus chemischen Untersuchungen an der ursprünglichen Zellwand wohl vereinbar, dass nämlich

1.) infolge wechselnder analytischer Ergebnisse am nativen Holz Kern und Splint je nach Alter und Standort des Baumes verschiedenartig zusammengesetzt sind,dass Holz infolge seines wechselnden Gehaltes an Zellulose, Pentosanen, Hexosanen und Lignin bis zu einem gewissen Alter sich umwandelt.

2.) dass bisher stöchiometrische Beziehungen zwischen einzelnen Zellwandbestandteilen nicht aufgefunden wurden.

Wenn auch die Inkorporationstheorie die Beziehung zwischen Zellulose und Lignin zur Zeit am besten schildert, so scheint sie doch als einzige Vorstellung vom Aufbau der Zellwand deshalb unvollständig, weil diese Theorie in ihrer so allgemeinen Formulierung die aufgefundene Gesetzmässigkeit in der Beziehung von Zellulose zu sl.Xylan nicht erwarten lässt, vielmehr sie leugnet.

Da nunmehr die chemischen experimentellen Ergebnisse für die ursprüngliche Zellwand eine wechselnde Zusammensetzung wahrscheinlich machen, für die Beziehung von Zellulose zu sl.Xylan aber ein stets konstantes Verhältnis erkennen lassen, so muss versucht werden, die scheinbar mit einander unvereinbaren experimentellen Ergebnisse widerspruchslos zu deuten, wodurch die Inkorporationstheorie in ihrem bisherigen Umfang eingeschränkt wird.

Der Aufbau des Holzes und seine jeweilige Zusammensetzung wird durch den "Glukose-Anteil", den "Galaktose-Anteil" und durch das Lignin bestimmt.

Da sich also im Holz neben Xylan aus dem

Glukoseanteil stets Araban aus dem Galaktoseanteil vorfindet, so kann man mit Hilfe der üblichen Bestimmungsmethoden des Zellulose- und Pentosan-Gehaltes im Holz die konstante Beziehung zwischen Zellulose und sl.Xylan deshalb nicht ableiten, weil die Pentosanbestimmung zwischen Xylan und Araban nicht zu unterscheiden vermag, denn nach dieser Methode wird die Menge des gebildeten Furfurols bestimmt, das sowohl aus Xylan wie aus Araban entsteht.

Da ferner an verschieden altem Holz ein wechselnder Pentosangehalt gefunden wurde, so war die naheliegende Annahme im Sinne der Inkorporationstheorie wohl gerechtfertigt, dass das Holz sich bis zu einem gewissen Alter umwandelt.

Aber aus den wechselnden Prozentzahlen für Pentosan aus verschieden altem Holz kann man die absolute Aenderung der Pentosanmenge nicht ohne weiteres erkennen. Da nämlich ein Hauptunterschied zwischen jungen und altem Holz auf dem jeweils verschiedenen Ligningehalt beruht, so müssen entsprechend in jungem und altem Holz auf jeden Fall auch verschiedene Prozentzahlen für Pentosan gefunden werden.

Denn wenn sich die prozentuale Menge auch nur eines Zellwandbestandteiles, z.B.des Lignins ändert, so müssen sich die Prozentzahlen auch für die anderen Zellwandbestandteile zwangsläufig verschieben.

Die wechselnden Prozentzahlen für Zellulose, Pentosan und Lignin die an verschieden altem, nativen Holz mit den früher angewandten Methoden gefunden wurden, stehen also nicht in Widerspruch mit den an der Skelettsubstanz der Buche aufgefundenen Ergebnissen. Die beiden aus ihnen gezogenen Schlussfolgerungen, die

Veränderung der absoluten Menge aller Zellwandanteile mit dem Alter, und das Fehlen stöchiometrischer Beziehungen entbehren der ausreichenden Begründung. Sie verlieren daher für die Inkorporationstheorie in der allgemeinen Form an Beweiskraft und widersprechen nicht der ganzzahligen Beziehung zwischen Zellulose und sl.Xylan.

Die gesamten bisherigen experimentellen Befunde an dem nativen Holz sind zu der folgenden widerspruchslosen Vorstellung vom Aufbau des Holzes vereinbar,

Infolge der unveränderlichen ganzzahligen Beziehung von Zellulose zu sl.Xylan darf wohl angenommen werden, dass bei dem Aufbau des Buchenholzes weder die Zellulose noch das sl.Xylan bevorzugt werden, vielmehr werden diese beiden Zellwandbestandteile in strenger Abhängigkeit von einander gebildet.

Ausser der Zellulose und dem sl.Xylan finden sich stets das ll.Xylan, Carboxyl-tragende Polysaccharide und Acetylgruppen zu einem Kolloid höherer Ordnung, zu der Skelettsubstanz oder dem "Glukoseanteil der Zellwand im weiteren Sinne" vereinigt.

Da nun die Acetylgruppen in der Skelettsubstanz esterartig verknüpft sind so liegt es nahe, auch für die Carboxyl-tragenden Polysaccharide die esterartige Bindungsweise in der ursprüngliche Zellwand anzunehmen. Es werden daher auch für die übrigen einander zugeordneten Einzelgebilde der Skelettsubstanz einfache ganzzahligen Verhältnisse aufgefunden werden können.

Die Skelettsubstanz wird nun entsprechend dem Alter der Zellwand von zunehmenden Lignimengen inkorporiert, die während dieses Vorganges die Gestalt der Skelettsubstanz annehmen. Da der "Galaktoseanteil der

Zellwand im weiteren Sinne" ebenso wie die Skelettsubstanz eine unverkennbare Sonderstellung im Aufbau der Zellwand einnimmt, muss die Skelettsubstanz auch von dem Galaktoseanteil ebenso wie vom Lignin inkorporiert werden.

Aus den Ergebnissen und ihrer Deutung geht hervor, dass die Inkorporationstheorie und ihre Beweisgründe nur Gültigkeit besitzen können für das Lignin (die ungesättigten Zellwandanteile) und den Galaktoseanteil, nicht aber für die Skelettsubstanz.

Aufschluss der Zellwand.

Um den Aufschluss verholzter Zellwände derart zu gestalten, dass während der Einwirkung des Chlordioxydes auf die verholzte Membran oxydative und hydrolytische Vorgänge an den Polysacchariden der Zellwand ausgeschaltet werden, verwendet man für den Aufschluss nur eine geringe Konzentration von Chlordioxyd.

Unter diesen Bedingungen werden aber die ungesättigten Zellwandbestandteile (Lignine) nicht vollständig zu wasserlöslichen Produkten abgebaut, sondern die Oxydationsprodukte der Lignine verbleiben zum Teil wasserunlöslich auf der Faser. Jnfolgedessen ist man auf Mittel angewiesen, welche sowohl diese auf der Faser vorhandenen Oxydationsprodukte in wasserlösliche Form überführen, als auch während dieses Vorganges einen möglichst geringen Einfluss auf die Skelettsubstanz ausüben.

Es hat sich nun ergeben, dass diese Wirkungen nicht nur von Natriumsulfit bei pH 6,8 sondern auch von andersartigen Verbindungen in befriedigender Weise ausgeübt werden.

Das Natriumsulfit ist in zweifacher Weise geeignet, die Oxydationsprodukte zu lösen, weil die sauer reagierenden Oxydationsprodukte der Lignine

1.) sowohl mit den Natriumjonen der Natriumsulfitlösung salzartige lösliche Verbindungen bilden,

2.) als auch von der schwefligen Säure des Natriumsulfits gelöst werden.

Jede dieser Eigenschaften genügt für sich

allein, um die Oxydationsprodukte der Lignine von der Faser zu trennen.

Da bei der Wechselwirkung zwischen dem Natriumsulfit und den wasserunlöslichen Oxydationsprodukten der verholzten Zellwand ein Verbrauch von Natriumjonen stattfindet, so war zu erwarten, dass auch andere Salze oder Verbindungen die gleiche Wirkung wie das Natriumsulfit beim Chlordioxyd-Aufschluss entfalten würden. So gelingt es auch mittels Chlordioxyds und Kaliumxanthogenats unter den gleichen Bedingungen wie beim Chlordioxyd-Natriumsulfit-Aufschluss aus der verholzten Zellwand eine inkrustenfreie Skelettsubstanz zu gewinnen.

Diese so verschiedenartig zusammengesetzten Salze können also unter den gleichen Bedingungen der Temperatur und des pH beim Chlordioxydaufschluss einander vertreten und zur Darstellung von Skelettsubstanzen dienen, in denen dasselbe ganzzahlige Verhältnis zwischen Zellulose und sl.Xylan gefunden wird. Es war jedoch zu erwägen, ob nicht möglicherweise gewisse Polysaccharide der Zellwand durch eine besondere Salzwirkung leicht dispergiert würden, und ein schwerer dispergierbarer Zellwandanteil als sog.Skelettsubstanz zurückbliebe, in der zwar jene Relation von Zellulose zu sl.Xylan vorhanden ist, die aber jeweils durch eine besondere Salzwirkung bedingt wird.

Dieser Einwand trifft aber nicht zu, denn es konnte nachgewiesen werden, dass die ganzzahlige Beziehung von Zellulose zu sl.Xylan nicht an die ausschliessliche Verwendung alkalisch reagierender Salze während des Aufschlusses geknüpft ist. Denn unter denselben Temperaturbedingungen, unter denen der Aufschluss der

verholzten Zellwand mit Chlordioxyd und alkalisch reagierendenSalzen bisher ausgeführt wurde, gelingt auch der Aufschluss der verholzten Zellwand mit Chlordioxyd und ganz andersartigen Verbindungen.

Um derartige geeignete Substanzen aufzufinden, erwies sich die Annahme als zweckmässig, dass die Umsetzungsprodukte der Lignine mit Chlordioxyd Eigenschaften besitzen könnten, welche denen der gechlorten Chinone, dem Chloranil, nicht unähnlich sind. Nach den bisherigen Erfahrungen hat sich diese Arbeitshypothese bewährt, da sich die Versuchsergebnisse am Modell Chloranil auf den Chlordioxyd-Aufschluss der verholzten Zellwand übertragen liessen.

Denn zur Umsetzung mit den von Chlordioxyd oxydierten, wasserunlöslichen Zellwandanteilen erweisen sich jene Verbindungen als geeignet, die in wässriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur oder in der Wärme mit Chloranil wasserlösliche, meist stark gefärbte Reaktionsprodukte bilden. Zu solchen Verbindungen gehören ausser den vorhin genannten alkalisch reagierenden Salzen z.B. die schweflige Säure, phenolische Verbindungen und Pyridin.

Verwendet man die schweflige Säure zweckmässig in Form einer 4%igen Natriumbisulfitlösung, und bedient man sich aus der Reihe der phenolischen Verbindungen des Resorzins, so erhält man nach Wechselwirkung mit Chlordioxyd aus dem Holz der Rotbuche inkrustenfreie Skelettsubstanzen, in denen man die gleiche strenge Beziehung von Zellulose zu Xylan nachweisen kann wie in den mit Chlordioxyd und alkalisch reagierenden Salzen bei pH 6,8 dargestellten Skelettsubstanzen.

Wenn die Reaktionslösung während der Nachbehandlung mit alkalisch reagierenden Salzen auf das pH 6,8 eingestellt und somit ein Ueberschuss von OH-Jonen vermieden wurde, so wurde diese H-Jonen-Konzentration nicht wegen der Oxydationsprodukte des Lignins gewählt, sondern mit Rücksicht auf die Skelettsubstanz in der sich besonders die Acetylgruppen gegen OH-Jonen ungleich empfindlicher als gegenüber H-Jonen verhalten.

Verwendet man zur Nachbehandlung eine 4%ige Natriumbisulfitlösung (pH=4,3) oder eine sehr verdünnte Resorzinlösung, so stellt sich das pH der Reaktionslösung auf etwa 4 bis 5 ein. Wie später noch ausführlicher dargelegt wird, tritt hierbei wohl eine Hydrolyse der Acetylgruppen ein, dieselbe ist aber doch lange nicht so stark wie in alkalischen Flüssigkeiten.

Im Chlordioxyd besitzt man ein Reagens, mittels dessen sich auch sehr geringe Mengen Lignin in der Skelettsubstanz nachweisen lassen, wobei der durch das Lignin verursachte Chlordioxyd-Verbrauch messend genau verfolgt werden kann. Da Lignin und Galaktoseanteil der Zellwand sich mittels der beschriebenen Aufschlussmethode vom Glukoseanteil vollständig trennen lassen, war die Möglichkeit gegeben, das Problem der in der Zellwand vorhandenen Essigsäure entscheidend zu bearbeiten. Die wichtigsten Ergebnisse seien hier vorausgenommen. In allen nach den beschriebenen Aufschlussverfahren hergestellten Skelettsubstanzen aller untersuchter Pflanzen ist Essigsäure enthalten. Dieselbe ist also als wichtiger Bestandteil des Glukoseanteils der Zellwand zu betrachten. Es ist ausserdem wahrscheinlich, dass die Acetylgruppen an das sl.Xylan gebunden sind. Eine einwandfreie stöchiometri-

sche Beziehung zwischen dem sl.Xylan und der Essigsäure konnte allerdings bis jetzt noch nicht aufgefunden werden. Das beste bis jetzt gefundene Verhältnis von sl.Xylan zu Essigsäure beträgt 1 zu 0,818. Es liegt deshalb die Wahrscheinlichkeit sehr nahe, dass sl.Xylan und Essigsäure im Verhältnis 1 zu 1 miteinander verbunden sein können.

Dieser geringe Fehlbetrag an Essigsäure ist leicht zu erklären. Was vorhin von der Erhaltung der stöchiometrischen Beziehung zwischen Zellulose und sl.Xylan gesagt wurde, gilt nicht ganz in derselben Weise für die Erhaltung der Relation zwischen sl.Xylan und Essigsäure. Da die Acetylgruppen in der Skelettsubstanz nur esterartig gebunden sein können, so sind sie natürlich leicht abspaltbar, was sowohl durch Alkalien,bereits n/loo Natronlauge, wie auch durch Säuren bewerkstelligt werden kann. Es ist daher nicht so sehr die Zahl der Nachbehandlungen beim Aufschluss, als vielmehr das Nachbehandlungsmittel selbst, das acetylverseifend wirkt. Seine Reaktion oder vielmehr die Reaktion der Flüssigkeit ist deshalb von ausschlaggebender Bedeutung. Die Acetylgehalte einiger Skelettsubstanzen von Buchenholz sind hier in einer Tabelle zusammengestellt.

Mit Natriumsulfit	bei pH 7,5	9mal nachbehandelt	3,59% Acet.
" Pyridin	" pH 6,8	9mal nachbehandelt	4,o6% Acet.
" Bisulfit	" pH ca 4,o	9mal nachbehandelt	4,00% Acet.
" Xanthogenat	" pH 6,8	8mal nachbehandelt	3,97% Acet.
" Natriumsulfit	" pH 6,8	9mal nachbehandelt	3,83% Acet.
"	(8-jährige Buche)		
Mit Resorzin		lo mal nachbehandelt	3,28% Acet.
Mit Natriumsulfit	bei pH 6,8	3mal nachbehandelt,	

nachdem zuvor sehr lange mit Chlordioxyd oxydiert worden war 3,o5% Acet.

Aus der Tabelle ist zu entnehmen, dass die höchsten Essigsäurewerte erhalten werden, wenn sich der Aufschluss im nur ganz schwachsaueren Gebiet vollzieht. Bemerkenswert ist weiterhin, dass das für sich allein viel stärker sauere Bisulfit den Essigsäuregehalt der Skelettsubstanz viel weniger herabsetzt, als das Resorzin, das eine viel schwächere Säure ist. Dies ist so zu erklären, dass die bei der Reaktion des Resorzins mit den Oxydationsprodukten der Lignine entstehenden Umsetzungsprodukte bedeutend stärker sauer sind, als die mit Bisulfit entstehenden. Die schwach sauere Reaktion der Lösung ist für die Erhaltung der Acetylgruppen viel günstiger, als eine schwach alkalische. Dies ist aus dem Beispiel der mit Natriumsulfit bei pH 7,5 aufgeschlossenen Skelettsubstanz ersichtlich. Eine pH-Differenz von 0,7 ruft hier ein Sinken des Acetylgehaltes um 0,47% hervor, während eine pH-Differenz von 2,8 gegen das sauere Gebiet zu (Bisulfit) den Acetylgehalt kaum merkbar erniedrigt.

Dass aber auch das Chlordioxyd, bezw. die bei der Oxydation der Jnkrusten aus ihm entstehende Salzsäure bei längerer Einwirkung stark hydrolysierend wirken kann, zeigt das letzte Beispiel in der Tabelle. Es handelt sich da um eine Skelettsubstanz, die in der Kälte dargestellt worden war und nur dreimal mit Natriumsulfit bei pH 6,8 nachbehandelt wurde, dazwischen aber jeweils mehrere Tage in der allmählich sauer werdenden Chlordioxydlösung gestanden hatte. Ihr Acetylgehalt ist auf 3,o5% herunter gegangen. Viel geringer ist der Einfluss den die Temperatur bei der Nachbehandlung auf den Acetylgehalt der Ske-

lettsubstanz ausübt. Eine Skelettsubstanz wurde in der Kälte hergestellt, in der Weise, dass um den schädlichen Einfluss der Salzsäure auszuschliessen, eine ausreichende Menge Phosphatpuffer vom pH 6,8 zugegeben ward. In dieser Lösung wurde das Holzmehl vier Tage lang gerührt. Der Acetylgehalt der so erhaltenen Substanz betrug 4,23%. Durch Abkürzung des Aufschlusses und peinlich genaues Einhalten des pH 6,8 lässt sich also eine Vermehrung des Essigsäuregehaltes erzielen. Es ist zu erwarten, dass es in nicht allzu ferner Zeit gelingen wird, alle in dem Glukoseanteil vorhandene Essigsäure beim Aufschluss quantitativ zu erhalten, so dass festgestellt werden kann, ob auch ev.in den nicht pektinartigen Inkrusten Acetylgruppen vorhanden sind.

Die Einstellung des pH 6,8 scheitert oftmals im Anfang des Aufschlusses an der sehr starken Braunfärbung der Lösung des Nachbehandlungsmittels, die ein Erkennen der Indikatorfarbe unmöglich macht. Bei zwei Aufschlüssen von Adlerfarnstengeln zeigt sich dieser Misstand deutlich. Die eine Skelettsubstanz wurde mit Pyridin bei pH 6,8 zehnmal behandelt, darauf noch dreimal mit Natriumsulfit, um die letzten Reste der Inkrusten zu entfernen. Sie enthielt danach 2,99% Acetyl. Die andere Skelettsubstanz wurde von Anfang an mit Natriumsulfit behandelt, ebenfalls bei pH 6,8. Wahrscheinlich wurde dabei im Anfang eine zu grosse Menge Natriumsulfit zugegeben, da, wie gesagt, die Messung des pH durch die starke Färbung der Lösung vereitelt wurde, sodass diese zu stark alkalisch wurde, was sich in einem ganz bedeutend verringerten Acetylgehalt ausdrückt, der nur noch 1,82% beträgt. Bei Pyridin ist

ein "Ueberalkalisieren" nicht zu befürchten, da das pH der zum Aufschluss benützten 30%igen Lösung nur wenig über 7 liegt.

Darstellung der Skelettsubstanzen.

Bei der ungeheuren Menge der Pflanzenarten war es natürlich unmöglich, alle auf ihren Essigsäuregehalt zu untersuchen. Es konnte nur eine Auswahl der einzelnen Objekte aus dem natürlichen System vorgenommen werden, so dass man in der Lage war, auf grosse allgemeine Gesichtspunkte zu schliessen, nach denen die Einordnung der Acetylgruppen in die Zellwand geschieht. Es wurde deshalb die Untersuchung auf die Gefässpflanzen beschränkt, bei denen der allgemeine Bau der Zellwand bekannt ist. Deshalb begann die Untersuchung mit den Gefässkryptogamen, als deren leicht erhältlicher Vertreter der Adlerfarn (Pteridium aquilinum Kuhn) gewählt wurde. Von den Gymnospermen wurde die Fichte (Picea excelsa Link) untersucht. Die Angiospermen teilen sich bekanntlich in zwei Klassen, die Monokotylen und die Dikotylen. Von dem ersteren kam der Roggen (Secale cereale L.)zur Untersuchung, von den letzteren, die eine viel grössere Anzahl von Familien umschliessen die Rotbuche (Fagus silvatica L.), die Pfingst-Rose (Paeonia officinalis L.fa.plena) und der Flachs (Linum usitatissimum L.). Untersucht wurde gewöhnlich der Stamm oder Stengel oder Halm, der den grössten Reichtum an verholzten Elementen aufweist. Um vergleichen zu können, ob der Essigsäuregehalt in den verschiedenen Teilen der Pflanze sich ändert, wurden ausser dem Holz der Buche auch deren Blätter mit herangezogen. Es sei im Voraus bemerkt, dass der Acetylgehalt von Stamm und Blättern der gleiche ist, was auch zu erwarten war. Von der

Pfingstrose wurden nur die Blütenblätter verarbeitet, da diese ein Minimum an Gefässen und somit auch an verholzten Teilen aufweisen.

Vor dem Aufschluss mussten die Pflanzenteile erst zerkleinert werden, mit Ausnahme der Blütenblätter der Pfingstrose, da bei diesen infolge des sehr zarten und grosszelligen Gewebes eine rasche und vollständige Durchdringung mit dem Aufschluss - und Nachbehandlungsmittel gewährleistet war.

Das Buchen- und Fichtenholz war als Sägemehl vorhanden, das vor der Verwendung zur Entfernung gröberer Teile noch einmal gesiebt wurde. Die Roggen- und Flachsstengel wurden in 1/2 cm lange Stückchen geschnitten, wobei von ersterem die Aehren und von dem letzteren die Fruchtstände sorgfältig entfernt wurden.

Die Buchenblätter und Adlerfarnstengel, die in Alkohol konserviert waren, konnten mittels einer Fleischhackmaschine zerkleinert werden. Bei den Blättern gelang das sehr vollkommen, während es bei den Stengeln des Adlerfarns nur zu einer Zerreissung und Zerquetschung kam. Der Grad der Zerkleinerung ist natürlich für die Zahl der Nachbehandlungen beim Aufschluss von Bedeutung. So mag sich die beim Adlerfarn ungewöhnlich hohe Zahl der Nachbehandlungen erklären.

Der Aufschluss erfolgte in der oben geschilderten Weise. Fichte, Roggen und Flachs wurden mit Natriumsulfit bei pH 6,8 aufgeschlossen, ebenso auch die Buchenblätter. Vom Adlerfarn wurden 2 Skelettsubstanzen hergestellt, eine mit Pyridin und nachfolgender Behandlung mit Natriumsulfit, die andere mit Natriumsulfit allein,beide bei pH 6,8.Die Blüten-

blätter der Pfingst-Rose wurden mit Natrium-Bisulfit nachbehandelt. Vom Buchenholz wurde eine Anzahl Skelettsubstanzen mit den verschiedenen Nachbehandlungsmitteln hergestellt, um den Einfluss derselben auf den Acetylgehalt der Skelettsubstanz festzustellen.

Präparative Herstellung von Baryumacetat aus Skelettsubstanzen.

In der Litteatur wird neben der aus Pflanzenteilen erhaltenen Essigsäure stets ein mehr oder weniger grosser Prozentsatz an Ameisensäure angegeben. Um also den Nachweis führen zu können, dass in der Skelettsubstanz der verschiedenen Pflanzen einzig und allein Essigsäure vorhanden ist, war es nötig, diese darzustellen und zu analysieren. Etwa vorhandene und mit der Essigsäure vermengte Ameisensäure würde sich dann an ihrem starken Reduktionsvermögen erkennen lassen.

Ameisensäure wird immer gefunden, in den sog. "flüchtigen Säuren" der Schorger'schen Hydrolyse. Da diese mit siedender verdünnter Schwefelsäure durchgeführt wird, so ist sehr leicht möglich und eigentlich von vorneherein als sicher anzunehmen, dass die Kohlenhydrate der Zellwand angegriffen werden, wobei aus solchen mit 6 C-Atomen Lävulinsäure und Ameisensäure gebildet wird, was längst bekannt ist. Für die präparative Gewinnung der Essigsäure aus den Skelettsubstanzen, die die Abwesenheit der Ameisensäure dartun sollte, kam diese Methode also nicht in Frage.

Da die Hydrolyse der Acetylgruppen mit Alkali sehr leicht und vollkommen vor sich geht, so lag es nahe, die Essigsäure zunächst mittels Natronlauge abzuspalten, sie durch Ansäuern der Lösung frei zu machen und dann mit Aether zu extrahieren. Die Ueberführung der Essigsäure in ihr Baryumsalz bietet dann weiter keine Schwierigkeiten. Es zeigte sich aber,

dass auch nach mehrmaligem Kochen der Acetatlösung mit Tierkohle eine reduzierende Substanz in dem Baryumacetat enthalten war, die Kaliumpermanganat bereits in der Kälte rasch und stark entfärbte und durch nichts zu entfernen war. Da die Reduktion des Permanganates schon in der Kälte vor sich ging, so konnte sie nicht von einem Ameisensäuregehalt des Acetates herrühren, denn Formiate reduzieren Permanganat erst in der Hitze mit grosser Schnelligkeit. Die Menge der Verunreinigung war jedoch so gering, dass weder die Baryum-, noch die C- und H-Bestimmungen dadurch beeinträchtigt wurden, die sämtliche einwandfrei mit den für Baryumacetat berechneten übereinstimmten.

Die reduzierende Verunreinigung kann nach dem vorhergehenden keine Ameisensäure sein, sondern sie muss durch die Einwirkung der Natronlauge auf die Skelettsubstanz entstehen.

Nach den Untersuchungen von I.U.Nef. (A.4o3) werden Zucker von Aetzalkalien sehr leicht in rotgefärbte, harzartige Stoffe übergeführt. Nef nimmt an, dass bei Zugabe von Metallhydroxyden zu Zuckern Salze gebildet werden, und dass sich die Zucker nach Art einer Methylenkondensation zusammenschliessen. Eine derartige Verharzung trat mit allen von ihm untersuchten Metallhydroxyden ein. Deshalb dürfte es sich bei den gelben reduzierenden Stoffen, die bei der Einwirkung von Natronlauge auf Skelettsubstanzen sich bilden, um Verbindungen ähnlicher Art, wie die von I.U.Nef erhaltenen handeln. Im weiteren Verlauf seiner Untersuchung findet Nef, dass die Verharzung der Zuckerlösung mit den Hydroxyden der Erdalkalien nur sehr gering ist. Es lag deshalb

nahe, die Natronlauge zur Abspaltung der Acetylgruppen der Skelettsubstanz überhaupt nicht mehr zu verwenden, sondern Abspaltung und Jsolierung zusammen mit dem schon verwendeten Baryumhydroxyd vorzunehmen. Calziumhydroxyd kam wegen seiner geringen Löslichkeit, die zu grosse Flüssigkeitsmengen erfordert hätte, nicht in Betracht. Versuche mit der Skelettsubstanz von Buchenholz ergaben, dass die Acetylgruppen derselben mit 1/10 normaler Baryumhydroxydlösung quantitativ abgespalten werden. So stand der Verwendung dieses Hydroxydes nichts im Wege.

Die Skelettsubstanz wurde mit der 1/10 normalen Baryumhydroxydlösung über Nacht unter Verschluss stehen gelassen und am nächsten Tage abfiltriert. Durch Einleiten von Kohlendioxyd konnte der Ueberschuss an Baryum ausgefällt werden, wobei das ausfallende Karbonat einen grossen Teil der Harzprodukte adsorbierte. Die jetzt neutrale Lösung wurde mehrere Tage mit Aether extrahiert, weil beobachtet worden war, dass dabei nicht unerhebliche Mengen der noch in Lösung befindlichen Harze entfernt wurden.

Dampft man nämlich diesen Aether unter Zusatz von etwa 5 ccm 1/10 normaler Natronlauge auf dem Wasserbad ab, so färbt sich diese stark gelb und reduziert auch in der Kälte reichlich Permanganat. Wird der Versuch am nächsten Tag, nachdem also wieder ungefähr 8 Stunden extrahiert wurde, wiederholt so sind Färbung und Reduktionsvermögen bedeutend geringer. Störend wirkt hierbei, dass der käufliche Aether, auch ohne dass er mit der unreinen Baryumacetatlösung zusammengekommen ist, ziemliche Mengen reduzierender Stoffe an Natronlauge abgibt. Er muss daher, bevor er zur Extraction verwendet wird, einige Tage

über Natriumdraht aufbewahrt werden, wobei die reduzierenden Substanzen bis auf einen kaum merklichen Rest verschwinden. Bei Verwendung derart gereinigten Aethers findet man, dass nach dreitägigem Extrahieren des unreinen Baryumacetates alles Lösliche entfernt ist, da das Reduktionsvermögen von Natronlauge, mit welcher der Aether abgedampft wird, sich nicht mehr ändert. Bei der Verwendung von Natronlauge anstelle des Baryumhydroxydes zur Abspaltung der Acetylgruppen ist eine Extraction nicht möglich, weil sich zwischen beiden Flüssigkeiten keine scharfe Trennungsschicht ausbildet, sodass ziemliche Mengen von Lauge als Emulsion vom Aether mitgenommen werden.

Nach dem Extrahieren der neutralen Lösung war diese farblos. Jetzt wurde mit Phosphorsäure die Essigsäure frei gemacht und mit frischem Aether extrahiert. Auch dieser Aether war farblos. Um die Essigsäure als Baryumsalz zu erhalten, wurde die ätherische Lösung mit Barytwasser versetzt, der Aether jedoch nicht langsam verdunsten gelassen, sondern nach gründlichem Schütteln im Scheidetrichter abgetrennt. Trotz des vorherigen Fällens und Extrahierens der Kolloide war aber immer noch ein Teil derselben in der Lösung verblieben und erst nach dem Ansäuern in den Aether übergegangen, sodass sich das Barytwasser stark gelb färbte. Nach kurzer Zeit begannen aber in der Flüssigkeit dicke gelbe Flocken sich abzuscheiden, die abfiltriert werden konnten. In der nur noch schwach gelblichen Lösung wurde darauf der Ueberschuss an Baryum mit Kohlendioxyd gefällt. Während des Einleitens des Gases trat kein bemerkenswertes Schäumen auf, ein Zeichen, dass die Kolloide zum grössten Teil entfernt worden waren. Nach mehrmaligem Kochen mit Tierkohle re-

duzierte das erhaltene Acetat nur ganz schwach. Ein Tropfen einer 1/10 normalen Kaliumpermanganatlösung wurde von 30 mg des Salzes in etwa 20 Minuten in der Kälte entfärbt.

Baryumacetat wurde hergestellt aus den Skelettsubstanzen von Buchenholz, Buchenblättern, Roggenhalmen und Adlerfarnstengeln. Die Ausbeute betrug im Durchschnitt 68,6% der Theorie, bezogen auf die wasserfreie Skelettsubstanz. Von dem aus Buchenblättern erhaltenen Acetat wurden die schon erwähnten C- und H-Bestimmungen ausgeführt. Bei den anderen Acetaten wurde nur der Baryumgehalt durch Abrauchen des Salzes mit konzentrierter Schwefelsäure in einem Platin-Fingertiegel bestimmt. Sämtliche ausgeführten Analysen stimmten mit den für Baryumacetat berechneten Werten überein.

Hiermit ist bewiesen, dass in der Skelettsubstanz der Pflanzen nur Essigsäure vorhanden ist, und dass die bei der Hydrolyse nach der Methode von Schorger aufgefundene Ameisensäure durch Zersetzung der Kohlenhydrate der Zellwand entstanden sein muss.

Folgende Versuche sprechen nämlich für die Abwesenheit von Formylgruppen auch im ursprünglichen Holz. Diese müssten bei der Bestimmungsmethode von Freudenberg (Abspaltung mit p-Toluosulfosäure) gleich den Acetylgruppen hydrolysiert werden. Wird das mit Natronlauge in der üblichen Weise gekochte Destillat einer solchen Bestimmung auf dem Wasserbad eingedampft, mit Wasser aufgenommen und zur Entfernung des Alkohols noch einmal abgedampft, dann in einen Kolben übergeführt und mit Permanganat in der Wärme titriert, so ist der Permanganat-Verbrauch so geringfügig, dass er eher von ein-

geschlossenem Alkohol, als von Ameisensäure herrühren muss. Es darf deshalb auch die Abwesenheit von Formylgruppen im nativen Holt angenommen werden.

Der Acetylgehalt der verschiedenen Skelettsubstanzen.

Da nach dem Vorhergehenden die gewöhnlich angewendete Methode der Abspaltung der Acetylgruppen nach Schorger mit siedender verdünnter Schwefelsäure nicht zuverlässig ist, musste nach einer anderen Methode der quantitativen Acetylbestimmung Umschau gehalten werden. Einige Versuche ergaben, dass die Abspaltung der Essigsäure mit p-Toluolsulfosäure in absolutem Alkohol, wie sie von Freudenberg vorgeschlagen wird (A.433) ausgezeichnete Dienste leistet. Sämtliche Acetylbestimmungen wurden daher auf diese Weise ausgeführt.

Die in den Skelettsubstanzen der verschiedenen Pflanzen gefundenen Acetylmengen sind hier in einer Tabelle zusammengestellt:

Buchenholz	4,06%	Acetyl.
Buchenblätter	3,94%	"
Flachs	3,89%	"
Adlerfarn	2,99%	"
Pfingst-Rose	2,06%	"
Roggen	1,85%	"
Fichte	1,60%	"

Es ist vor allem bemerkenswert, dass die Acetylmengen nicht beliebige sind, sondern sich um zwei scharf getrennte Werte gruppieren, die bei 2 und 4% Acetyl liegen. Allein der Adlerfarn fällt aus dem Rahmen heraus, da sein Acetylgehalt fast genau in der Mitte zwischen den angegebenen Werten liegt. Dies dürfte aber durch die ungenügende Zerkleinerung des Materials ver-

ursacht worden sein, durch die der Aufschluss ungewöhnlich lange hinausgezögert wurde, sodass mittlerweile eine Hydrolyse der Acetylgruppen eintreten konnte, wie schon weiter oben erörtert wurde. Man wird den Adlerfarn daher ohne einen Fehler zu begehen, in die durch einen Acetylgehalt von 4% gekennzeichnete Gruppe einreihen können.

Aehnlich wie beim Adlerfarn ist auch der Acetylgehalt der Skelettsubstanz von Fichtenholz sehr niedrig, wenn auch nicht solche Mengen Essigsäure verloren gegangen sind, wie bei diesem. Auch die Skelettsubstanz des Fichtenholzes musste eine sehr grosse Anzahl von Nachbehandlungen durchmachen, bevor sie inkrustenfrei war. Ihr Acetylgehalt darf deshalb unbesorgt zu 2% angenommen werden.

Bemerkenswert ist auch, dass der Acetylgehalt der einen Gruppe genau doppelt so gross ist wie der der anderen. Es ist bis jetzt nicht gelungen, Pflanzen mit anderen Essigsäuremengen in der Skelettsubstanz aufzufinden, und es scheint auch nicht sehr wahrscheinlich, dass solche existieren. Ob sich diese Eigenschaft der Skelettsubstanz, der genau festgelegte Acetylgehalt derselben, einmal als systematisch wertvoll erweisen wird, ist derzeit noch nicht zu sagen. Ist die eine Pflanzengruppe "primitiver" als die andere? Oder gehen beide Gruppen von einem gemeinsamen Stamme aus, der das Urmodell der pflanzlichen Zellwand darstellte? Das sind Fragen, deren Beantwortung man der Zeit überlassen muss.

Der Acetylgehalt der Skelettsubstanz von jungem Buchenholz.

Zu Anfang wurde auseinandergesetzt, dass die Skelettsubstanz von der Pflanzenzelle in stets der gleichen Zusammensetzung abgeschieden wird, und dass mit der Zeit in ihr wachsende Mengen von Inkrusten abgelagert werden. Es wurde auch berichtet, dass die Zusammensetzung der Skelettsubstanz unabhängig ist vom Standort und den Ernährungsverhältnissen, ebenso auch vom Alter des Stammes. Da die Essigsäure ein wichtiger Bestandteil der Skelettsubstanz ist, so müssten sich bei altem und jungem Buchenholz keine Unterschiede im Acetylgehalt derselben ergeben.

Um diese Frage zu lösen, wurde junges (8-jähriges) Buchenholz in der gewohnten Weise mit Natriumsulfit bei pH 6,8 aufgeschlossen. In der erhaltenen Skelettsubstanz wurde der Acetylgehalt bestimmt. Es ergab sich, wie zu erwarten war, dass er mit dem des bisher untersuchten alten (70-jährigen) Holzes übereinstimmte, und zwar betrug er 3,83%. Der geringe Fehlbetrag, den diese Skelettsubstanz der mit Pyridin aufgeschlossenen des alten Holzes gegenüber aufweist, dürfte auf die schon erwähnte Möglichkeit des "Ueberalkalisierens" zurückzuführen sein. Dann aber ist auch noch in Betracht zu ziehen, dass das junge Holz wahrscheinlich noch nicht in der Weise in sich gefestigt ist, wie das ältere, und leichter einem Zerfall unterliegt, zumal gerade in der Zellwand die kolloidchemische Verfestigung eine grosse Rolle spielt.

Die oben ausgesprochene Behauptung von der stets gleichen Zusammensetzung der Skelettsubstanz ent-

behrt also auch hinsichtlich des Acetylgehaltes nicht der Begründung.

Chemische Bindungsweise der in der Skelettsubstanz vorhandenen Acetylgruppen.

Es war bisher immer angenommen worden, dass die Essigsäure in Form von Acetylgruppen chemisch mit der Skelettsubstanz verknüpft ist. Da in der Natur der Vorgang der Adsorption eine bedeutende Rolle spielt, so wäre auch hier in Betracht zu ziehen, dass möglicherweise die Essigsäure als Acetat oder freie Säure an die Skelettsubstanz adsorptiv gebunden ist. Bekanntlich nimmt Willstätter-Lignin beim Quellen in Essigsäure bedeutende Mengen derselben auf, von denen es sich durch Auswaschen nicht mehr befreien lässt. Da die Kohlenhydrate im allgemeinen durch eine noch viel grössere Quellbarkeit ausgezeichnet sind, so lag die Vermutung, dass die Essigsäure in irgend einer Form von der Skelettsubstanz adsorbiert sei, nahe. Die Acetylgruppen könnten vielleicht doch ursprünglich dem Lignin angeheftet sein, und beim Aufschluss frei gemacht werden. Da beim Aufschluss mit alkalischen Salzen, wie sie meistens verwendet wurden, Natriumjonen in genügender Menge vorhanden sind, so stünde einer Acetatbildung nichts im Wege.

So einleuchtend diese Ansicht zuerst auch scheinen mag, so erheben sich doch bei näherer Betrachtung derartige Widersprüche mit den Resultaten der Versuche, und damit so schwere Bedenken gegen sie, dass sie abgelehnt werden muss. Begründet sind diese Widersprüche vor allem in den in der Skelettsubstanz vorhandenen Aschemengen. Da 1 Mol Acetyl (=43,024 g) beim Verwandeln in Natriumacetat und thermischer Zersetzung des-

selben 1/2 Mol Natriumcarbonat (=53 g) liefert, so müsste der Aschengehalt einer Skelettsubstanz, die 4,06% Acetyl enthält zum wenigsten 4,94% betragen, eine Menge, die, wie aus der angefügten Tabelle ersichtlich ist, bei weitem nicht erreicht wird.

Buchenholz, Pyridin	0,12%	Asche
Buchenholz, Resorzin	0,12%	"
Buchenholz, Xanthogenat	0,92%	"
Buchenholz, Bisulfit	1,00%	"
Junges Buchenholz,Natriumsulfit	0,61%	"
Buchenblätter,Natriumsulfit	1,93%	"
Flachs, Natriumsulfit	0,85%	"
Adlerfarn,Pyridin u.Natriumsulfit	2,14%	"
Adlerfarn, Natriumsulfit	2,00%	"
Pfingst-Rose,Bisulfit	1,97%	"
Roggen, Natriumsulfit	1,7?%	"
Fichte, Natriumsulfit	0,60%	"

Beweisend sind natürlich die Aschengehalte der mit Pyridin und Resorzin nachbehandelten Skelettsubstanzen, von denen die ersteren bei den geringsten Aschemengen die grösste Menge Essigsäure enthalten, während beim Resorzin eine Acetatbildung überhaupt nicht möglich, und dennoch Essigsäure vorhanden ist.

Es muss allerdings zugegeben werden, dass das Verhältnis der Essigsäuremenge zum Aschengehalt bei den nur wenig Acetyl enthaltenden Pflanzen viel weniger günstig ist. Aber auch diese höheren Aschenwerte lassen sich ungezwungen erklären. Als Beispiel sei das Roggenstroh gewählt. Die Gramineen enthalten in der Zellwand, besonders in der Epidermis, beträchtliche Mengen Kieselsäure, die bei manchen Arten sogar zur Bildung

eigener "Kieselzellen" führen und so gross sind, dass beim Veraschen die Struktur des Gewebes vollkommen erhalten bleibt.

Zum Vergleich seien hier die Aschengehalte von Buchenholz und Roggenstroh nebeneinander gestellt. Beide Substanzen wurden vor dem Veraschen mit viel Wasser und Aceton von den Salzen des toten Plasmakörpers befreit.

Buchenholz 0,21% Asche. Roggenstroh 1,97% Asche.

Das letztere enthält also mehr als die neunfache Menge an Mineralstoffen. Da es sich hierbei um Kieselsäure handelt, so ist es nicht weiter zum Verwundern, wenn auch die Skelettsubstanz des Roggenstrohs durch einen auffallend hohen Aschegehalt ausgezeichnet ist.

Bei den Blütenblättern der Pfingst-Rose kann natürlich von einer Verkieselung keine Rede sein. Die grosse Menge von Mineralstoffen, die in der Skelettsubstanz vorhanden ist, lässt sich auf den ausserordentlich gequollenen und schleimigen Zustand derselben zurückführen, der ein erschöpfendes Auswaschen unmöglich machte.

Auch durch eine Reihe anderer Versuche wird dargelegt, dass die Essigsäure mit der Skelettsubstanz chemisch verbunden sein muss. Bekanntlich wird ein Teil derselben, bestehend aus dem ll.Xylan und der polymeren Säure, von Alkalien sehr leicht gelöst. Die Alkalien können, um die Herausnahme dieses Teiles zu bewerkstelligen, sehr schwach sein. Es konnte gezeigt werden, dass man polymere Säure und ll.Xylan aus der Skelettsubstanz entfernen kann, und dass der Rückstand

immer noch erhebliche Mengen Essigsäure enthält. Wäre diese als Acetat oder freie Säure in der Skelettsubstanz adsorbiert gewesen, so würde sie einer so eingreifenden Massnahme, wie sie die Wegnahme von etwa 1/5 der gesamten Masse darstellt, wohl kaum widerstanden haben.

Für die Versuche kam nur eine organische Base in Betracht, da die anorganischen, auch wenn sie sehr schwasch sind, unweigerlich eine Hydrolyse der Acetylgruppen bewirken. Als sehr brauchbar erwies sich das Pyridin in 10%iger wässriger Lösung. Diese hat das pH 7,8 bei 20 Grad. Bei Zimmertemperatur war sie ohne jeden Einfluss auf die Skelettsubstanz und die Behandlung erfolgte daher auf dem siedenden Wasserbad am Rückflusskühler.

Wenn die Skelettsubstanz von Buchenholz mit der 10%igen Pyridinlösung zwei Stunden lang auf dem Wasserbad erhitzt wird, so geht ein Teil derselben in Lösung, was sich in einer Gewichtsabnahme von 9,92% bemerkbar macht. In dem verbleibenden Rückstand sind noch 3,22% Acetyl enthalten. Wird weitere zwei Stunden, im ganzen also vier Stunden, erhitzt, so beträgt die Gewichtsabnahme nach Ablauf dieser Zeit 16,69%, der Acetylgehalt des Rückstandes 3,20%. Nach nochmaligem vierstündigem Erhitzen hat sich an diesen Resultaten nichts mehr geändert. Es ist also alles was zu lösen war bereits nach vier Stunden entfernt.

Um zu entscheiden, ob in dem Rückstand noch polymere Säure enthalten war, wurde damit in der üblichen Weise eine conduktometrische Titration durchgeführt. Die als Acetyl vorhandene Essigsäure wird dabei natürlich mittitriert, da die Substanz über Nacht mit 1/15 normaler Natronlauge gerührt wird, wobei eine vollständige Versei-

fung der Acetylgruppen eintritt. Der durch die Freudenberg-Bestimmung bekannte Essigsäurewert wird deshalb von dem Resultat der Titration abgezogen, und der verbleibende Ueberschuss als Glukuronsäure-Lakton berechnet. Danach enthält die Skelettsubstanz von Buchenholz, das mit Pyridin bei pH 6,8 aufgeschlossen wurde, 4,06% Acetyl und 6,41% Glukuronsäure-Lakton.

Wenn nach zweistündigem Erhitzen mit 10%iger Pyridinlösung das Gewicht um 9,92% abgenommen hat und der Acetylgehalt auf 3,22% gesunken ist, so beträgt die Menge der im Rückstand noch vorhandenen polymeren Säure 3,9o%. Nach vierstündigem Erhitzen sind noch immer 1,38% derselben vorhanden, die sich auch durch noch längere Behandlung nicht entfernen lassen.

Man ist wohl berechtigt, aus diesen Versuchen nicht nur auf eine chemische Bindung der Essigsäure, sondern auch auf den Bestandteil der Skelettsubstanz zu schliessen, an welchen die Acetylgruppen gebunden sind. Es kommt hierfür nur das sl.Xylan in Betracht. Theoretisch müsste allerdings der Acetylgehalt des Rückstandes der Pyridinversuche bei Entfernung der nicht acetylierten Bestandteile (ll.Xylan und polymere Säure) steigen, was aber nicht eintritt. Es ist aber anzunehmen, dass durch die lange Einwirkung der heissen, schwach alkalischen Pyridinlösung auch eine geringe Hydrolyse der Acetylgruppen stattfindet.

Gestützt wird die Annahme, dass das sl.Xylan der acetyltragende Bestandteil der Skelettsubstanz ist, durch die Tatsache, dass auch sonst in der Natur vorkommendes Xylan acetyliert ist. So berichtet z.B.Robinson (J.Chem.Soc.89.) über den Gummi von Cochlospermum

gossypium, der so grosse Mengen Essigsäure enthält, dass er beim Aufbewahren danach riecht. Robinson bestimmte den Essigsäuregehalt nach der Methode von Schorger zu 18%. Eine von Lemeland durchgeführte quantitative Analyse ergab 45,3% Galaktose und 33% Pentose. Da Robinson bei der Hydrolyse reichliche Mengen Xylose erhielt, dürfte es sich bei dieser Pentose um Xylan handeln. Hier ist also das Vorkommen der Essigsäure ebenfalls an das Vorhandensein von Xylan gebunden.

Wie bereits oben auseinandergesetzt wurde, ist es bis jetzt noch nicht gelungen, ein befriedigendes stöchiometrisches Verhältnis zwischen sl.Xylan und der Essigsäure festzustellen. Es hat das seinen Grund darin, dass bei den Aufschluss der Zellwand eine unbestimmbare Menge der Essigsäure aus der Skelettsubstanz abgespalten wird. Es besteht aber die begründete Aussicht, dass in kurzer Zeit auch dieses Hindernis überwunden sein wird.

Zusammenfassung.

1.) Da in dem Glukoseanteil der Zellwand Essigsäure in reichlicher Menge, gebunden als Acetyl, vorhanden ist, so sind die Acetylgruppen nicht als charakteristischer Bestandteil des Lignins anzusehen.

2.) In der Skelettsubstanz aller untersuchter Pflanzen, angefangen von den Gefässkryptogamen, ist Essigsäure gefunden worden. Die Acetylgruppen sind also als typischer Bestandteil der Skelettsubstanzen der höheren Pflanzen zu betrachten.

3.) Ihre Menge in der Skelettsubstanz verschiedener Pflanzen ist nicht stets dieselbe, sondern schwankt zwischen 1,6o% und 4,06%. Doch sind diese Zahlen nicht als Absolutwerte anzusehen, da bei der bisherigen Aufschlussmethode der Zellwand Acetylgruppen abgespalten werden, und sich so der Bestimmung entziehen.

4.) Die Ansicht, dass die Skelettsubstanz von der jungen Zelle in feststehender Zusammensetzung abgeschieden wird, findet sich auch darin bestätigt, dass die Skelettsubstanz von jungem Holz die gleiche Menge Essigsäure enthält wie die von altem.

5.) Die Essigsäure ist in Form von Acetylgruppen mit der Skelettsubstanz chemisch verknüpft, und nicht von ihr als Acetat oder freie Säure adsorbiert.

6.) Es besteht die Wahrscheinlichkeit, dass die Acetylgruppen an das sl.Xylan gebunden sind.

Experimenteller Teil.

Herstellung von Baryumacetat aus Skelettsubstanzen.

1.) Mit Natronlauge.

Durch 300 ccm 1/10 normaler Natronlauge wird eine halbe Stunde lang gereinigter Stickstoff geleitet. Dann werden 20 g Skelettsubstanz eingetragen, das Gefäss gut verschlossen und über Nacht stehen gelassen. Am anderen Tage wird über Glas abfiltriert, mit 10 g Kaliumbisulfat versetzt und einen und einen halben Tag mit Aether extrahiert. Nach Ablauf dieser Zeit werden zu dem Aether-Extrakt 80 ccm gesättigtes Barytwasser zugegeben, vorsichtig umgeschüttelt und der Aether bei Zimmertemperatur verdunsten gelassen. Die verbleibende Lösung ist stark gelb gefärbt. Darauf wird Kohlendioxyd eingeleitet, zum Sieden erhitzt und heiss filtriert. Das Baryumkarbonat wird gut ausgewaschen, die Waschwässer werden mit dem Filtrat vereinigt, noch einmal Kohlendioxyd eingeleitet und zum Sieden erhitzt. Nach dem Filtrieren wird mit Tierkohle gekocht, nochmals filtriert und in einer Platinschale zur Trockne eingedampft. Das erhaltene Baryumacetat reduziert merklich Kaliumpermanganat und wird auch durch öfters wiederholtes Kochen mit Tierkohle nicht reiner.

2.) Mit Baryumhydroxyd.

In 500 ccm 1/10 normale Baryumhydroxydlösung wird eine halbe Stunde lang gereinigter Stickstoff eingeleitet. Dann werden 30 g Skelettsubstanz eingetragen und das Ganze unter wiederholtem Umschütteln über Nacht stehen gelassen. Am nächsten Tage wird über Glas abfiltriert und gut ausgewaschen. Das

Volumen der Flüssigkeit beträgt jetzt nahezu einen Liter. Hierauf wird Kohlendioxyd eingeleitet. Die sehr kolloidale Flüssigkeit lässt sich nur unter grossen Schwierigkeiten filtrieren und kommt deshalb sofort in den Extraktionsapparat, in dem sie vier Tage mit Aether extrahiert wird. Dann wird am 5. Tage der Aether erneuert und noch einmal einen Tag lang extrahiert. Der zur Extraktion verwendete Aether muss durch mehrtägiges Stehen über Natriumdraht und darauffolgendes Abdestillieren von reduzierenden Stoffen befreit werden. Am 6. Tage wird der gesamte im Apparat befindliche Aether entfernt und durch frischen ersetzt. Dann werden 50 ccm Phosphorsäure von der Dichte 1,70 (ca.84%ig) zugesetzt und 2 Tage extrahiert. Der Aether-Extrakt wird in einen Scheidetrichter gegossen und mit 100 ccm Barytwasser versetzt. Während einer Stunde wird öfters umgeschüttelt und dann noch einige Zeit ruhig stehen gelassen. Das Barytwasser färbt sich rasch gelb und es scheiden sich gelbe Flocken ab, von denen durch ein gehärtetes Filter abfiltriert wird. In die Lösung wird eine viertel Stunde lang Kohlendioxyd eingeleitet. Der flockige Niederschlag von Baryumkarbonat wird durch ein gehärtetes Filter abfiltriert. Das Filtrat wird in einem kleinen Extraktionsapparat einen Tag lang mit Aether extrahiert, der wie oben beschrieben wurde gereinigt ist. Die nur noch schwach gelbe Flüssigkeit wird in einer blauglasierten Porzellanschale zur Trockne eingedampft, in wenig Wasser aufgenommen und mit nicht zu wenig Tierkohle etwa 10 Minuten lang gekocht. Dann wird abfiltriert und wiederum eingedampft. Das Kochen mit Tierkohle und darauffolgende Eindampfen wird noch zweimal wiederholt. Man erhält so ein rein weisses

Baryumacetat, das viel schwächer reduziert als das mit Natronlauge hergestellte.

Bestimmung des Feuchtigkeits-Gehaltes der zur Darstellung von Baryumacetat verwendeten Skelettsubstanzen.

1.) Buchenholz

Einwage: 0,3342 g. Abnahme: 0,0083 g. % Wasser: 2,48.
" : 0,3584 g. " 0,0091 g. % " : 2,54.
Mittel: 2,52% Wasser.

2.) Adlerfarn:

Einwage: 0,4457 g. Abnahme: 0,0299 g. % Wasser: 6,71.
" : 0,5426 g. " : 0,0339 g. % " : 6,25.
Mittel: 6,48% Wasser.

3.) Buchenblätter:

Einwage: 0,5766 g. Abnahme: 0,0241 g. % Wasser: 4,18.
" : 0,7683 g. " : 0,0312 g. % " : 4,06.
Mittel: 4,12% Wasser.

4.) Roggen:

Einwage: 0,4852 g. Abnahme: 0,0175 g. % Wasser: 3,61.
" : 0,5331g. " : 0,0166 g. % " : 3,11.
Mittel: 3,36% Wasser.

Berechnung der Ausbeuten an Baryumacetat.

Skelettsubstanzen von:

1.) Buchenholz

Feuchtigkeit:	2,52%
Acetyl:	4,o5%
Asche	0,12%
Ansatz	30 g.
Theor.Ausb.	3,47 g.
Ausbeute	2,36 g.
% d.Theorie	68,02%

2.) Adlerfarn.

Feuchtigkeit:	6,48%
Acetyl	2,99%
Asche	2,14%
Ansatz	30,0 g.
Theor.Ausb.	2,43 g
Ausbeute	1,67 g.
% d.Theorie	68,53%

3.) Buchenblättern.

Feuchtigkeit:	4,12%
Acetyl	3,94%
Asche	1,93%
Ansatz	30,o g.
Theor.Ausb.	3,30g.
Ausbeute	2,30g.
% d.Theorie	69,71%

4.) Roggen.

Feuchtigkeit::	3,36%
Acetyl	1,88%
Asche	1,97%
Ansatz	20,0 g.
Theor.Ausb.	1,06 g.
Ausbeute	0,722g.
% d.Theorie	68,25%

Analysen von Baryumacetat.

Für Baryumacetat berechnen sich nachstehende Werte:

Für Wasserstoff: 2,368%. Für Kohlenstoff: 18,79%.

Für Baryum: 53,78%.

Baryumacetat aus der Skelettsubstanz von Buchenblättern.

Verbrennungen:

Einwage: 0,1060 g.	Einwage: 0,1115 g.
CO_2 gef.: 0,0734 g.	CO_2 gef.: 0,0770 g.
H_2O gef.: 0,0231 g.	H_2O gef.: 0,0237 g.
C :18,89%.	C :18,84%.
H : 2,44%.	H : 2,38%.

Baryumbestimmungen:

Einwage: 0,0916 g.	Einwage: 0,0968 g.
$BaSO_4$: 0,0834 g.	$BaSO_4$: 0,0886 g.
Ba : 53,58%.	Ba : 53,86%.

Baryumacetat aus der Skelettsubstanz von Roggen:

Baryumbestimmungen:

Einwage: 0,0708 g.	Einwage: 0,1050 g.
$BaSO_4$: 0,0644 g.	$BaSO_4$: 0,0961 g.
Ba : 53,53%.	Ba : 53,86%.

Baryumacetat aus der Skelettsubstanz von Adlerfarn:

Baryumbestimmungen:

Einwage: 0,1032 g.	Einwage: 0,0984 g.
$BaSO_4$: 0,0943 g.	$BaSO_4$: 0,0897 g.
Ba : 53,77%.	Ba : 53,64%.

Bestimmung des Acetyl- und Aschegehaltes der Skelettsubstanzen.

Die Acetylbestimmungen wurden in der von Freudenberg (A.433) angegebenen Weise durchgeführt. Bei der Bestimmung wurden die für N-Acetyl angegebenen Kochzeiten (eine, bezw.eine halbe Stunde) eingehalten. Das Material wurde zu allen Bestimmungen im Hochvakuum unter Erwärmung auf 78 Grad bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und die leeren Wägegläser wurden in derselben Weise wieder zurückgewogen. Die Rubrik "Verbrauchte Lauge" bei den Acetylbestimmungen gibt an, wieviel ccm einer 1/10 normalen Natronlauge von der aus der Skelettsubstanz abgespaltenen Essigsäure verbraucht wurden.

Anschliessend sei bemerkt, dass es mittels der Freudenberg-Methode nicht gelingt, in Skelettsubstanzen, die vorher mit 1/20 normaler Natronlauge oder 1/10 normaler Baryumhydroxydlösung behandelt wurden, Essigsäure nachzuweisen. Es ist also nicht zu befürchten, dass wie bei der Schorger'schen Hydrolyse flüchtige Säuren aus den Kohlenhydraten der Zellwand gebildet werden. Auch Lignin nach Willstätter, Kalb und Freudenberg enthält kein Acetyl.

Von sämtlichen Einwagen ist der Aschegehalt bereits abgezogen.

Zur Technik der Aufschlüsse vergl.E.Schmidt, W.Jandebeur und K.Meinel, Cellulosechemie 1930, H.4.

1.) Skelettsubstanz von Buchenholz, mit Pyridin bei pH 6,8 aufgeschlossen, 9mal nachbehandelt.

Acetylbestimmungen:

Einwage: 0,4106 g. Verbr.Lauge: 3,93 ccm.% Acetyl: 4,12.
" : 0,3730 g. " " : 3,45 ccm.% " : 3,98.

Mittel: 4,05 % Acetyl.

Aschebestimmungen:

Einwage: 0,5644 g. Asche: 0,0006 g. % Asche: 0,11.
" : 0,4837 g. " : 0,0006 g. % " : 0,12.

Mittel: 0,12 % Asche.

2.) Skelettsubstanz von Buchenholz, mit Pyridin bei pH.6,8 aufgeschlossen, 9mal nachbehandelt.

Acetylbestimmungen:

Einwage: 0,3150 g. Verbr.Lauge: 2,90 ccm. % Acetyl: 3,96.
" : 0,3773 g. " " : 3,60 ccm. % " : 4,15.

Mittel: 4,06 % Acetyl.

Aschebestimmungen:

Einwage: 0,6581 g. Asche: 0,0008 g. % Asche: 0,12.
" : 0,3715 g. " : 0,0004 g. % " : 0,11.

Mittel: 0,12 % Asche.

3.) Skelettsubstanz von Buchenholz, mit Resorzin aufgeschlossen, 10mal nachbehandelt.

Acetylbestimmungen:

Einwage: 0,3274 g. Verbr.Lauge: 2,54 ccm. % Acetyl: 3,33.
" : 0,3818 g. " " : 2,88 ccm. % " : 3,22.

Mittel: 3,28 % Acetyl.

Aschebestimmung:

Einwage: 0,4930 g. Asche: 0,0006 g. % Asche: 0,12.

4.) Skelettsubstanz von Buchenholz, mit Natriumsulfit aufgeschlossen bei pH 7,5, 8mal nachbehandelt.

Acetylbestimmungen:

Einwage: 0,4983 g. Verbr.Lauge: 4,06 ccm. % Acetyl. 3,51

" : 0,4824 g. " " : 4,13 ccm. % " 3,68

Mittel:3,59 % Acetyl.

Aschebestimmungen: (ausgeführt von Herrn Dr.K.Nevros)

Einwage: 0,2010 g. Asche: 0,0016 g. % Asche: 0,78.

" : 0,2095 g. " : 0,0015 g. % " : 0,71.

Mittel: 0,75 % Asche.

5.) Skelettsubstanz von Buchenholz, mit Kaliumxanthogenat aufgeschlossen bei pH 6,8, 8mal nachbehandelt.

Acetylbestimmungen:

Einwage: 0,3224 g. Verbr.Lauge: 2,95 ccm. % Acetyl:3,94.

" : 0,3761 g. " " : 3,50 ccm. % " :4,00.

Mittel: 3,97 % Acetyl.

Aschebestimmung:

Einwage: 0,9945 g. Asche: 0,0092 g. % Asche: 0,92.

6.) Skelettsubstanz von Buchenholz, mit Natriumsulfit bei pH 6,8 3mal nachbehandelt, dazwischen jeweils mehrere Tage in Chlordioxydlösung oxydiert.

Acetylbestimmungen:

Einwage: 0,3338 g. Verbr.Lauge: 2,30 ccm.% Acetyl: 2,97.

" : 0,4005 g. " " : 2,90 ccm.% " : 3,12.

Mittel: 3,05 % Acetyl.

Aschebestimmungen:

Einwage: 0,4598 g. Asche: 0,0033 g. % Asche: 0,72.

" : 0,5369 g. " : 0,0036 g. % " : 0,67.

Mittel: 0,70 % Asche.

7.) Skelettsubstanz von Buchenholz,mit Natriumbisulfit aufgeschlossen, 9mal nachbehandelt.

Acetylbestimmungen:

Einwage: 0,3297 g. Verbr.Lauge: 3,10 ccm.% Acetyl: 4,05.
" : 0,3225 g. " " : 2,95 ccm.% " : 3,94.

Mittel: 4,00 % Acetyl.

Aschebestimmungen:

Einwage: 0,4017 g. Asche: 0,0048 g. % Asche: 0,98.
" : 0,5206 g. " : 0,0053 g. % " : 1,02.

Mittel: 1,00 % Asche.

8.) Skelettsubstanz von Buchenholz, mit Chlordioxyd unter gleichzeitigem Zusatz von Phosphatpuffer pH 6,8 aufgeschlossen.

Acetylbestimmungen:

Einwage: 0,3927 g. Verbr.Lauge: 2,9o ccm. % Acetyl:4,12.
" : 0,3143 g. " " : 3,17 ccm. % " :4,34.

Mittel: 4,23 % Acetyl.

Aschebestimmungen:

Einwage: 0,5430 g. Asche: 0,0054 g.% Asche: 0,99.
" : 0,4937 g. " : 0,0050 g.% " : 1,01.

Mittel: 1,00 % Asche.

9.) Skelettsubstanz von jungem Buchenholz,8-jährig,mit Natriumsulfit bei pH 6,8 aufgeschlossen, 9mal nachbehandelt.

Acetylbestimmungen:

Einwage: 0,4929 g. Verbr.Lauge: 4,25 ccm.% Acetyl: 3,71.
" : 0,3222 g. " " : 2,96 ccm.% " : 3,95.

Mittel: 3,83 % Acetyl.

Aschebestimmung:

Einwage: 0,4970 g. Asche: 0,0034 g. % Asche: 0,68.

" : 0,4961 g. " : 0,0027 g. % " : 0,54.

Mittel: 0,61 % Asche.

10.) Skelettsubstanz von Buchenblättern,mit Natriumsulfit bei pH 6,8 aufgeschlossen, 10mal nachbehandelt.

Acetylbestimmungen:

Einwage: 0,2648 g. Verbr.Lauge: 2,47 ccm.% Acetyl: 4,01.

" : 0,2596 g. " " : 2,34 ccm.% " : 3,88.

Mittel: 3,94 % Acetyl.

Aschebestimmungen:

Einwage: 0,2515 g. Asche: 0,0046 g. % Asche: 1,83.

" : 0,3479 g. " : 0,0071 g. % " : 2,04.

Mittel: 1,93 % Asche.

11.) Skelettsubstanz von Adlerfarnstengeln, mit Pyridin und Natriumsulfit bei pH 6,8 aufgeschlossen. Mit ersterem 10mal, mit letzterem 3mal nachbehandelt.

Acetylbestimmungen:

Einwage: 0,2039 g. Verbr.Lauge: 1,40 ccm. % Acetyl:2,95.

" : 0,3057 g. " " : 2,15 ccm. % " :3,03.

Mittel: 2,99 % Acetyl.

Aschebestimmungen:

Einwage: 0,2576 g. Asche: 0,0054 g. % Asche: 2,10.

" : 0,3432 g. " : 0,0075 g. % " : 2,18.

Mittel: 2,14 % Asche.

12.) Skelettsubstanz von Adlerfarnstengeln,mit Natriumsulfit bei pH 6,8 aufgeschlossen,15mal nachbehandelt.

Acetylbestimmungen:

Einwage: 0,3079 g. Verbr.Lauge: 1,36 ccm.% Acetyl: 1,90.

" : 0,3079 g. " " : 1,37 ccm.% " : 1.91.

Mittel: 1,91 % Acetyl.

Aschebestimmungen:

Einwage: 0,3694 g. Asche: 0,0070 g. % Asche: 1,90.
" : 0,3079 g. " : 0,0065 g. % " : 2,11.
Mittel: 2,00 % Asche.

13.) Skelettsubstanz von Flachsstengeln, mit Natriumsulfit bei pH 6,8 aufgeschlossen, 9mal nachbehandelt.

Acetylbestimmungen:

Einwage: 0,2961 g. Verbr.Lauge: 2,65 ccm.% Acetyl: 3,85.
" : 0,3995 g. " " : 3,65 ccm.% " : 3,93.
Mittel: 3,89 % Acetyl.

Aschebestimmungen:

Einwage: 0,4623 g. Asche: 0,0041 g. % Asche: 0,89.
" : 0,5415 g. " : 0,0044 g. % " : 0,81.
Mittel: 0,85 % Asche.

14.) Skelettsubstanz von Roggenhalmen, mit Natriumsulfit bei pH 6,8 aufgeschlossen, 11mal nachbehandelt.

Acetylbestimmungen:

Einwage: 0,3373 g. Verbr.Lauge: 1,50 ccm.% Acetyl: 1.91.
" : 0,2524 g. " " : 1,08 ccm.% " : 1,84.
Mittel: 1,88 % Acetyl.

Aschebestimmungen:

Einwage: 0,3896 g. Asche: 0,0064 g. % Asche: 1,64.
" : 0,2355 g. " : 0,0045 g. % " : 1.91.
Mittel: 1,77 % Asche.

15.) Skelettsubstanz von Blütenblättern der Pfingstrose, mit Natriumbisulfit aufgeschlossen,4mal nachbehandelt.

Acetylbestimmungen:

Einwage: 0,3822 g. Verbr.Lauge: 1,75 ccm.% Acetyl: 1.97.
" : 0,3608 g. " " : 1,80 ccm.% " : 2,15.
Mittel: 2,06 % Acetyl.

Aschebestimmungen:

Einwage: 0,5634 g. Asche: 0,0108 g. % Asche: 1,91.

" : 0,4928 g. " : 0,0100 g. % " : 2,03.

Mittel: 1,97 % Asche.

16.) Skelettsubstanz von Fichtenholz, mit Natriumsulfit bei pH 6,8 aufgeschlossen, 12mal nachbehandelt.

Acetylbestimmungen:

Einwage: 0,3657 g. Verbr.Lauge: 1,40 ccm.% Acetyl: 1,65.

" : 0,3333 g. " " : 1,20 ccm.% " : 1,55.

Mittel: 1,60 % Acetyl.

Aschebestimmungen:

Einwage: 0,5371 g. Asche: 0,0033 g. % Asche: 0,61.

" : 0,5337 g. " : 0,0031 g. % " : 0,58.

Mittel: 0,60 % Asche.

Pyridin - Versuche.

Etwa, 0,35 g der Skelettsubstanz von Buchenholz, das mit Chlordioxyd und Pyridin bei pH 6,8 aufgeschlossen worden war, wurden in einem Rundkolben mit 50 ccm einer 10%igen Pyridinlösung übergossen,ein Rückflusskühler aufgesetzt und der Kolben auf das bereits siedende Wasserbad gebracht. In Abständen von etwa 10 Minuten wurde gut umgeschüttelt. Nach etwa einer halben Stunde war die Flüssigkeit hellgelb gefärbt. Nach zwei, vier oder acht Stunden wurde noch heiss durch einen gewogenen Glasfiltertiegel filtriert, ausgewaschen und im Hochvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

In derselben Weise wurden für die Acetylbestimmungen je 2 g der Skelettsubstanz mit 150 ccm der 10%igen Pyridinlösung zwei oder vier Stunden lang auf dem Wasserbad erhitzt. Da sich die Substanz beim Trocknen zu harten Stücken zusammenballte, die möglicherweise von der Toluolsulfosäure bei der Acetylbestimmung nicht durchdrungen werden konnten, so kam sie über Nacht in Alkohol, wurde am nächsten Tag abfiltriert und im Exsiccator über Phosphorpentoxyd getrocknet. Mit der so vorbehandelten Substanz wurden Acetylbestimmungen und conduktometrische Titrationen ausgeführt (zu letzteren vergl.E.Schmidt, K.Meinel und E.Zintl B.60.)

Gravimetrische Versuche.

Skelettsubstanz 2 Stunden mit 10%iger Pyridinlösung erhitzt.

Einwage: 0,3344 g. Rückstand: 0,3015 g. Abnahme: 0,0329 g. = 9,84%

" : 0,3736 g. " : 0,3362 g. " : 0,0374 g. = 10,01%

Mittel: 9,92% Abnahme.

Skelettsubstanz mit 10%iger Pyridinlösung 4 Stunden erhitzt.

Einwage: 0,3644 g. Rückstand: 0,3035 g. Abnahme: 0,0609 g. = 16,71%.

" : 0,3576 g. " : 0,2980 g. " : 0,0596 g. = 16,67%.

Mittel: 16,69 % Abnahme.

Skelettsubstanz mit 10%iger Pyridinlösung 8 Stunden erhitzt.

Einwage: 0,3683 g. Rückstand: 0,3071 g. Abnahme: 0,0612 g. = 16,62%

" : 0,3733 g. " : 0,3104 g. " : 0,0629 g. = 16,85%

Mittel: 16,73 % Abnahme.

Acetylbestimmungen:

Zwei Stunden erhitzt:

Einwage: 0,3369 g. Verbr.Lauge: 2,61 ccm.% Acetyl: 3,33.

" : 0,3117 g. " " : 2,25 ccm.% " : 3,11.

Mittel: 3,22 % Acetyl.

Vier Stunden erhitzt:

Einwage: 0,3030 g. Verbr.Lauge: 2,20 ccm.% Acetyl: 3,12.

" : 0,3144 g. " " : 2,40 ccm.% " : 3,28.

Mittel: 3,20% Acetyl.

Conductometrische Titrationen.

Buchenskelettsubstanz unvorbehandelt.

Einwage.	Acetylgehalt.	ccm n/10 HCl.	% Glukuronsre-lacton.
0,2965 g.	4,06%.	3,88.	6,41%.

Buchenskelettsubstanz, 2 Stunden mit 10%iger Pyridinlösung erhitzt.

Einwage:	Acetyl %.	ccm n/10 HCl.	Glukuronsäure-lakton.
0,3127 g.	3,22 %	3,03 ccm.	3,88%.
0,3274 g.	3,22 %	3,18 ccm.	3,92%.

Mittel: 3,90% Glukuronsäurelakton.

Buchenskelettsubstanz 4 Stunden mit 10%iger Pyridinlösung erhitzt.

Einwage:	Acetyl.%.	ccm n/10 HCl.	Glukuronsäure-lakton %.
0,3031 g.	3,20%	2,49 ccm.	1,39%.
0,3218 g.	3,20%	2,64 ccm.	1,37%.

Mittel: 1,38% Glukuronsäurelakton.

Berechnung des stöchiometrischen Verhältnisses von sl. Xylan zu Acetyl.

Verwendet wurde Skelettsubstanz von Buchenholz, die mit Chlordioxyd unter gleichzeitigem Zusatz von Phosphatpuffer pH 6,8 bei einem pH der Lösung von etwa 5,4 aufgeschlossen worden war. Von 1/20 normaler Natronlauge werden 25,56% der Skelettsubstanz gelöst. Wird der so erhaltene Rückstand mit 5%iger Natronlauge unter Zusatz von 3% Kochsalz etwa 12 Stunden behandelt, so beträgt die Gewichtsabnahme 21,3%, die dem in Lösung gegangenen sl.Xylan entspricht. Der Acetylgehalt der Skelettsubstanz beträgt 4,23%. Wie auseinandergesetzt wurde, sind die Acetylgruppen wahrscheinlich an das sl. Xylan, d.h.an den in 5%iger Natronlauge löslichen Teil des Gemisches von Zellulose und sl.Xylan, esterartig gebunden. Wird dieses acetylierte Xylan verseift, so tritt pro Molekül Xyloseanhydrid eine Gewichtsabnahme von x Molekülen CH_2CO ein. Die Skelettsubstanz enthält 15,86% sl.Xylan und 4,13% der um ein Wasserstoffatom verringerten Gruppe CH_3CO.

Berechnet man für die Xylan-Acetyl-Verbindung nach $\frac{4,13}{19,99}100 = 20,66$ und $\frac{15,86}{19,99}100 = 79,34$ den Prozentgehalt derselben an Xylan zu 79,34% und an CH_2CO zu 20,66% und dividiert man diese Werte durch das Molekulargewicht des Xyloseanhydrids (132) bezw.dasjenige der Gruppe CH_2CO (42)so erhält man die Quotienten $\frac{79,34}{132} = 0,6011$ und $\frac{20,66}{42} = 0,4919$. Diese Quotianten verhalten sich wie 1 zu 0,818.Demnach ist anzunehmen,dass auf ein Molekül Xyloseanhydrid im sl.Xylan ein Molekül Acetyl kommt.

Mein

L e b e n s l a u f !

Am 9. Dezember 1904 wurde ich, Helmut T h a l e r, als ehelicher Sohn des nunmehrigen kgl. bayer. Oberstleutnant a. D. Otto Thaler und dessen Gemahlin, Frau Else geb. Groeschner in der Grenz-Garnison Dieuze in Lothringen geboren und nach evangelischem Ritus getauft. Nach Versetzung meines Vaters von hier nach Saargemünd und bald darauf von dort wieder nach Bayreuth und meinem inzwischen erreichten schulpflichtigen Alter, trat ich im Herbste 1911 in die Volksschule des Lehrerseminars in Bayreuth ein, die ich jedoch nach nur halbjährigem Besuche infolge neuerlichen Wohnungswechsels meiner Eltern nach München wieder verlassen musste.

Im unmittelbaren Anschluss hieran ging ich zu Ostern 1912 in die Simultanschule an der Türkenstrasse in München über, um im Frühjahre 1915 sodann in das hiesige "Alte Realgymnasium" an der Siegfriedstrasse einzutreten, das ich in 9 jährigem Kurse mit bestandener Reifeprüfung 1924 verliess.

Meinem Wunsche folgend, mich dem Studium der Chemie zu widmen, bezog ich in unmittelbarem Anschluss an mein Absolutorium die hiesige Ludwigs-Maximilians-Universität, auf der ich ohne Unterbrechung bis zum heutigen Tage meinen Studien oblag.

Beide Prüfungen zum Verbandsexamen - den 1.Teil am 3.12. 26, den 2.Teil am 6.3.28 - legte ich am Chemischen Laboratorium des bayerischen Staates in München ab.